

の条件下における反復使用に耐え難いという欠点を有する。また、比較的耐薬品性が優れたポリ塩化ビニル系樹脂を用いたイオン交換能を有する繊維状物が知られているが（「工業化学雑誌」68巻、1159頁、1306頁及び1307頁（1965年）参照）、カテオン交換能を有するものの場合はスルホン化率が上がらないため中性塩の分解能が低く、一方アニオン交換能を有するものの場合は、強塩基性のアニオン交換能を付与せしめることができないという欠点を有している。すなわち、従来知られている化学的吸着能を有する繊維状物からは実用に供し得る材料を得ることができなかつた。

また、イオン交換樹脂の微粉末を繊維に抄き込んだイオン交換能を有する繊維状物が分析用として用いられているが、高価であるばかりか交換容量が小さいため工業的用途には不適当である。

更に、セルロース繊維、半合成繊維、合成繊維などで構成される紙、不織布、織布等の繊維

- 3 -

とができる耐薬品性が低いため実用化がなされていなかつた。

本発明者は、高い化学的吸着容量を有し、しかも耐薬品性に優れ反復使用及び再生の時に膨潤や劣化などが生じることのないイオン交換能及び／又はキレート形成能を有する化学的材料について検討研究した結果、芳香族モノビニル系重合体の繊維状物を不溶化せしめたもので、イオン交換能やキレート形成能を有するものよりなる材料がかかる諸条件を満足する化学的吸着能を有れた材料であることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、イオン交換能及び／又はキレート形成能を有する芳香族モノビニル系重合体の不溶性繊維状物よりなる材料である。

本発明における芳香族モノビニル系重合体とは、芳香族モノビニル化合物（例えばステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエン、ハロゲン化ステレン、ビニルナフタレン、ビニルチオフェン）好ましくはステレンの重合体、または

- 5 -

特開昭49-63060(2)
状物にカテオン交換性官能基（例えばカルボキシル基）を有する高分子電解質及びポリエポキシ化合物を含浸せしめた後加熱硬化させてイオン交換能を有する繊維状物を製造する方法が知られているが（特公昭46-30323号公報参照）その方法における基材は耐薬品性に優れていても、導入されるイオン交換能を有する官能基がカルボキシル基に限定されるという欠点がある。

粒状イオン交換樹脂の基体として広く用いられているステレンはジビニルベンゼンの如き架橋剤との共重合体であるため官能基導入の過程における激しい化学的条件下にさらされても非常に安定であるが、このものには架橋が既に生じているために、繊維状物に成形することができない。

一方、ジビニルベンゼンの如き架橋剤を含まないポリステレンは繊維状物に成形できるが、上記の化学条件下において著しく膨潤あるいは溶解してその原形を失つたり、またたとえ官能基を繊維状物に劣化を生じしめず導入するこ

- 6 -

これらの芳香族モノビニル系化合物の少くとも1種（好ましくはステレン）と、これと共重合可能な1種以上のビニル系化合物（例えばプロピレン、エチレン、ブタジエン、イソブレン、アクリロニトリル、メタアクリル酸エチル酢酸ビニル、塩化ビニル及び芳香族モノビニル系化合物）との共重合体、あるいはこれらの重合体、共重合体のブレンド体又はそれらの1種以上と他の共重合体とのブレンド体であつてもよく、共重合体あるいはブレンド体の場合は、芳香族モノビニル系化合物成分を10重量%以上、好ましくは40重量%以上、特に好ましく1255重量%以上含有する重合体であり、特にポリエチレン、ポリブロピレンの如きのオレフィン系重合体あるいは共重合体とのブレンド体は得られる材料の膨潤を抑制する効果が大である。

本発明に用いられる芳香族モノビニル系重合体から形成された繊維状物は、前記芳香族モノビニル系重合体を、例えば溶融纺糸法、乾式纺糸法あるいは湿式纺糸法によつて製造した任意

- 6 -

のデニールの繊維、あるいは該繊維によつて構成された複合繊維；該複合体をフィルム状に成形した後、任意の方法で細断して得られた繊維状物；気泡性物質を含有する該複合体スリットダイを通して押出し一方向に延伸することによつて得られる繊維状物；その他任意の方法で成形された繊維あるいは繊維状物を、例えばスリット状、ウェブ状、マット状、不織布状、織布状等の任意の形態にしたものも包含する。

本発明のイオン交換能及びキレート形成能を有する不溶性繊維状物とはよりなる化学的両材、例えば上記の方法で得られた芳香族モノビニル系重合体の繊維状物を不溶化したものにイオン交換能及びキレート形成能を有する官能基を導入したものでも、あるいは不溶化前の繊維状物にイオン交換能及びキレート形成能を有する官能基を導入し、しかるのち不溶化したものでもよい。

このように繊維状物の不溶化方法は任意であるが、例えば芳香族モノビニル系重合体の繊維

—7—

とが望ましい。

芳香族モノビニル系重合体から形成された繊維状物にイオン交換能及びキレート形成能を有する官能基を導入する方法は任意である。イオン交換基、例えば強酸性カチオン交換基を導入する場合は、該繊維状物をスルホン化剤（例えばクロルスルホン酸、硫酸、堿性硫酸、無水硫酸の如き通常のスルホン化剤）によつてスルホン化する方法があげられ、強酸性よりやや弱い酸性カチオン交換基を導入する場合は、例えば酸触媒存在下で三塩化リンを反応させた後に、酸化、加水分解してホスホン酸基を導入する方法があげられ、更に弱酸性カチオン交換基を導入する場合は、例えば重合体主鎖の α -炭素に無水マレイン酸を付加せしめる方法、あるいは芳香族モノビニル系化合物とアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、アクリロニトリルの如きカルボン酸園導体との共重合体、あるいはそれぞれの重合体のブレンド体の繊維状物を加水分解する方法があげられる。アニオン交

—8—

状物に放射線（例えばX線、 γ 線、高速電子線）を照射する方法、あるいは多塩基性酸塩化物：クロルメチルエーテル類、クロルスルホン酸等を用いて重合体分子間に架橋結合を形成させる方法があげられ、このうち特にクロルスルホン酸を用いる方法が好ましい。

このクロルスルホン酸を用いる方法は、芳香族モノビニル系重合体の繊維状物を、クロルスルホン酸と接触処理させるだけでよく、その処理条件は $-20 \sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 30^\circ\text{C}$ の温度および1秒～30分間、好ましくは1～300秒間の時間である。また、多塩基性酸塩化物、クロルメチルエーテル類を用いて架橋不溶化する場合には、これらの化合物を芳香族モノビニル系重合体の非溶剤（例えば脂肪族系炭化水素、ニトロ化脂肪族系炭化水素）により充分に稀釈した浴液を用いると原形を保持することができ好ましい。この架橋不溶化処理の際には、例えば塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化第二錫の如きルイス酸を触媒として用いるこ

—8—

換基を導入する場合は、繊維状物をクロルメチル化剤（例えばクロルアルキルエーテル類、ホルムアルデヒドと塩化水素、ジアルキルホルマールと塩化水素）でクロルメチル化した後、第3級アミン（例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルヒドロキシエチルアミン）で処理することによつて強塩基性アミオン交換能を有する繊維状物を得ることができ、また第1級アミン（例えば炭素数1～6のモノアルキルアミン、アニリン、エタノールアミン）、第2級アミン（例えば炭素数2～12のジアルキルアミン、ジメチルアミン、ジエタノールアミン）あるいは多価アミン類（例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリエチレンイミン、ビリジン）でアミノ化することによつて弱塩基性アミオン交換能を有する繊維状物を得ることができる。また、クロルスルホン化繊維状物を酸触媒存在下でアニリンと被置換反応せしめることによつても弱塩基性アミオン交換能を有する繊維状物

—10—

を得ることができる。

キレート形成能を有する官能基を芳香族モノビニル系重合体に導入する方法は、例えば該重合体の纖維状物をクロルスルホン酸でクロルスルホン化したり、クロルメチル化剤によつてクロメチル化することによりキレート形成能を有する基を導入するための中間体を得、次いで、芳香族モノビニル系重合体中に導入されたクロルスルホン基あるいはクロルメチル基とキレート形成能を有する合アミン化合物とを反応せしめることによつて纖維状物はキレート形成能を保有するに到る。

かかるキレート形成能を有する合アミン化合物としては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミンなどのポリアミン類；グリシン、アラニン、グルタミン酸、イミノ二酢酸などの α -アミノ酸類； β -アミノプロピオン酸などの β -アミノ酸類；アント

- 21 -

ソ- β -ナフトール、1-ビリジルアゾ-2-ナフトール、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、3-フェニルヒドロキシテオ尿素、ジフェニルテオカルボシアン、トルエン-3,6-ジテオール、2-メルカブトベンゾチアゾールなどをあげることができる。また、重合体中に導入されたクロルスルホン基あるいはクロルメチル基を種々の方法でアミノ基に誘導した後、モノクロル酢酸を反応せしめてイミノ二酢酸基を導入することによつて重合体にキレート形成能を付与せしめることもできる。

更に導入せしめたクロルメチル基にテオ尿素を反応させたのち加水分解を行い、重合体にメルカブト基を導入することによつてキレート形成能を付与することができるし、あるいはジエチルジテオカルバミン酸ナトリウムと反応させジエチルジテオカルバミン酸エステルを導入してキレート形成能を与えることもできる。

本発明の化学的吸着能を有する材料は、芳香族モノビニル系重合体例えばポリスチレンの像

特開昭49-630604

ラニル酸、 α -アミノフェノール、 α -アミノテオフェノール、 α -フェニレンジアミン、 α -アミノテアゾールなどの芳香族アミノ化合物などをあげることができる。

また、キレート形成能を有する芳香族化合物類を酸触媒の存在下にフリーデルクラフツ反応によつてこれらクロルスルホン基あるいはクロルメチル基に核置換反応せしめることにより、芳香族モノビニル系重合体中にキレート形成能を有する基を導入することもできる。フリーデルクラフツ反応によつてクロルスルホン基あるいはクロルメチル基と反応し得るキレート形成能を有する芳香族化合物としては、例えばアントラニル酸、 α -アミノフェノール、 α -アミノテオフェノール、 α -フェニレンジアミン、 α -フェニレンジアミン四酢酸、アニリン二酢酸、サリチル酸、オサリチル酸、サリチルアルデヒド、サリチルアルドキシム、カテコール、ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン、フェノールフタレイン、オキシン、 α -ニトロ

- 22 -

前に溶解し難く、しかも化学的に激しい条件下でも膨潤や劣化などを殆ど生じることなく、高い化学的吸着容量を有しているので、従来粒状のイオン交換樹脂やキレート樹脂が用いられている分野において同様に用いることが可能であるだけではなく、更に従来イオン交換セルロース類が用いられている生化学的分野（例えば酵素、ホルモン、蛋白質、アミノ酸、ビールス、核酸の分離や精製）においても、従来のものよりはるかに高い化学的吸着容量を有しているため有用に用いることができる。

更に、本発明の化学的吸着能を有する材料は、重金属イオンを極めて高い効率で吸着できるので、例えば工業排水中の有害重金属イオンの除去、有用な金属イオンの分離回収等にも用いることができる。更に、その化学的安定性（例えば耐加水分解性、耐熱分解性）に優れた特性を利用して苛酷な条件下での酸性及び堿基性物質あるいは金属イオンの吸着処理や活性表面積が大なることを利用して気体中の酸性化合物（例

- 23 -

-322-

- 24 -

えば塩化水素、ハロゲン化水素、酸硫酸ガス)や塩基性化合物(例えばアンモニア、アミン類)の除去処理にも有利である。

以下に実施例をあげる。なお、例中「部」、「%」及び「ppm」はすべて重量規準であり、「カチオン交換容量」、「アニオン交換容量」及び「金属イオン捕集容量」は次の方法で測定したものである。

カチオン交換容量: 繊維状物 0.5 g 食酸処理した後 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 50 ml に 1 時間浸漬し、次いで残存水酸化ナトリウムの濃度を 0.1 N 塩酸で滴定することによって求めた。アニオン交換容量: 繊維状物 0.5 g をアルカリ処理した後、0.1 N 塩酸 50 ml に 1 時間浸漬し、次いで残存塩酸の濃度を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液で滴定することによって求めた。金属イオン捕集容量: キレート繊維状物 1.0 g を 0.05 モル/ℓ の任意の 1 種の金属イオンを含有する水溶液(例えば銅イオンについては、硫酸銅 0.1 モル/ℓ の水溶液) 100 ml 中に 5 時間

-15-

に 20 秒間浸漬し、次にクロルスルホン酸の 30 パーベント水溶液中に 80 ℃ で 15 分間浸漬し反応させた。反応終了後クロルホルム中でよく洗浄してからメタノール中に浸漬して、残存する微量のクロルスルホン酸を分解除去した。次にその繊維状物を 20 ℓ 水酸化ナトリウム水溶液中で約 30 分間煮沸して加水分解し、水洗して乾燥するとイオン交換容量 3.1 ミリ当量/g を有する強酸性カチオン交換繊維が得られた。

そのカチオン交換繊維から直徑 1.4 mm の円形の新材を多數切り出して直徑 1.4 mm × 高さ 300 mm のカラムに層状に充填した。そのカラムに、炭酸カルシウムに換算して 100 ppm の硬度を有する硬水(25 ℃)を 1 時間当りカラム充填物の 80 倍の容積の流量で通した。得られた流出水の硬度を測定したら最初の 16.8 ℗ 中にはアルカリ土類金属イオンは全く検出されず、16.8 ℗ 通液後に徐々に硬度が増加し、流出液の硬度が炭酸カルシウムに換算して 100 ppm に達するまでに更に 1.5 ℗ の流量を要した。吸着した

-16-

間浸漬したのち、残留金属イオン濃度を JIS-K-0102 に基づく原子吸光光度法により定量し、その差より求めた。

例中の金属イオン濃度は JIS-K-0102 に基づくキレート滴定法及び原子吸光光度法により求め、アンモニアガス濃度及び塩化水素ガス濃度はそれぞれ JIS-K-0009 及び JIS-K-0104 に基づく液体導電率法によって求めた。

実施例 1

押出機中で約 250 ℃ に加熱溶融したポリスチレン 80 部及びポリエチレン 20 部よりなる混合物に窒素ガスを 1.6 kg/cm² の圧力で押込み、充分に混練した後、間隔 0.225 mm × 高さ 150 mm のスリットを有するダイから溶融混合物を押出し、ダイ出口の押出物の温度を 60 ℃ に保つて引抜って持き取り、これを 40 度まで横方向に約 10 倍に開織してローラープレスを通し、繊維状物(シート状繊維構造物)とした。該繊維状構造物を 20 ℃ のクロルスルホン酸

-16-

イオンの脱着再生はカラムに 10 ℓ の食塩水(25 ℃)を 100 ml 通液することによって行なつたが、新材の吸着容量は明らかに低下していった。

実施例 2

実施例 1 の方法と同様にして得られたポリスチレン 80 部及びポリエチレン 20 部よりなる繊維状物(シート状繊維構造物)を 0 ℃ のクロルスルホン酸に 5 秒間浸漬させた後よくしづり、次に石油エーテル 60 部、塩化第二錫 30 部及びクロルメチルエーテル 30 部よりなる溶液中に室温で浸漬して 30 分間クロルメチル化反応させた。反応終了後、石油エーテルで洗浄し次いでメタノールで洗浄し残存する触媒、クロルメチル化剤を完全に分解除去した。

次にこのクロルメチル化されたポリスチレン系繊維状物をトリメチルアミン 60 ℓ 水溶液中ににおいて 60 ℃ で 10 分間浸漬してアミノ化した後水洗して乾燥すると、イオン交換容量 3.0

-17-

モリ当量ノットを有する強塩基性のイオン交換性繊維状物が得られた。そのアニオン交換性繊維状物から直径 1.4 mm の円形糸材を多数切り出して直徑 1.4 mm × 高さ 300 mm のカラムに層状に充填した。次いでその充填物をアルカリ水溶液で処理した後、けい酸ナトリウムを 50 ppm (無水けい酸に換算して) 含有する水溶液を 1 時間当りカラム充填物の 20 倍の容積の流量で通した。

このカラムからの流出水中のけい酸イオンをけいモリブデン酸反応により検出したところ、最初の 1.0 g 中にはけい酸イオンは全く検出されなかつた。

アニオンの脱着再生処理は、5% 水酸化ナトリウム水溶液をカラムに 1.0 l 通すことによつて完全に行なうことができ、またこの処理によつてイオン交換容量 (化学的脱着容量) は何ら低下しなかつた。

実施例 3

- 19 -

ニアは検出されず、1 g 通後に徐々にアンモニアが検出され次第にその濃度が増加した。アンモニアの脱着再生処理は、1 N の塩酸を 100 ml 通すことによつて行なわれ、再生後も脱着能力は何ら低下しなかつた。

実施例 4

ポリスチレン 8.5 部とトルエン 1.5 部とを 168 °C で混練し、この混練物を毎分 8,000 回転の速度で回転する直徑 1.0 cm の円筒形容器 (側面に直徑 0.5 ~ 1.0 cm の小孔を無数に有する) に連續的に供給すると小孔より遠心力によつて押出された混練物はトルエンの蒸発によつて絲葉子状の繊維集合体となつた。次に、この集合体を揉めてプレスにかけるとシート状の不織布が得られた。その不織布を 20 °C のクロルスルホン酸の 30% クロロホルム溶液中に直徑 3.0 cm × 高さ 50 cm のカラムに層状に充填した。

反応終了後、未反応のクロルスルホン酸をクロ

ロホルムで洗い落した後微量のクロルスルホン酸を完全に分解除去するためメタノール中に浸漬した。このクロルスルホン化したポリスチレン不織布をアニリンの 20% 酸性溶液中に 20 °C で 30 分間浸漬して反応させた後水洗し、アルカリ処理を行なうことによつて 4-アミノフェニルスルホン基を有する弱塩基性アニオン交換性繊維状物が得られた。この繊維状物のイオン交換容量は 5.8 モリ当量ノットであった。このものを直徑 3.0 cm の円形状に多数切り出して直徑 3.0 cm × 高さ 50 cm のカラムに層状に充填した。

このカラムをエアーフィルターとして用い、塩化水素ガスを 200 ppm 含有する空気を 1 時間当りカラム充填物の 20 倍の容積の流量で通し、押出された空気中の塩化水素量を測定したところ、最初の 1.0 g 中には塩化水素は検出されず、流量が 1.0 g を越えてから徐々にその濃度が増加した。

塩化水素の脱着再生処理は、5% 水酸化ナト

- 21 -

-324-

- 20 -

リウム水溶液を100ml浸漬することによって行なつたが、再生後においても吸着容量は何ら低下しなかつた。

実施例5

実施例1の方法と同様にして製造したポリスチレン90部及びポリエチレン10部からなる網状の繊維構造を有する不織布を20℃でクロルスルホン酸の30%クロロホルム溶液中に移し、20℃で16分間反応させた。反応終了後クロロホルム中で洗浄し、未反応のクロルスルホン酸を充分に洗い落してからメタノール中に浸漬して、残存する微量のクロルスルホン酸を完全に分解除去した。このクロルスルホン化されたポリスチレンを主成分とする繊維状物を20℃でエチレンジアミン中に浸漬して10分間反応させたのちよく水洗し、次いでモノクロル酢酸ナトリウムの10%水溶液中でアルカリ性下90℃で1時間反応させた。反応終了後よく水洗し

-23-

実施例6

実施例1の方法と同様にして製造したポリスチレン90部及びポリエチレン10部からなる網状繊維構造を有する不織布を実施例5の方法と同様にしてクロルスルホン化した。このクロルスルホン化された不織布を2-メルカプトベンゾテアゾールの20%酢酸溶液中100℃で30分間反応させたのち、メタノールで洗浄してからアルカリ処理してキレート形成能を有する繊維状物を得た。このキレート形成能を有する繊維状物の金属イオン総容量は25.6ミリ当量/gであった。この繊維状物から直径20mmの円形の糸布を多数切り出して直径20mm×高さ800mmのカラムに層状に充填した。このカラムに第二水銀イオンを100ppm含有する塩化第二水銀の水溶液を、1時間当りカラム充填物の20倍の容積の流量で通した。このカラムからの流出水の水銀イオン濃度を測定したところ最初の200ml中には水銀イオンは全く検出されず、流量が200mlを越えた後に徐々に水銀イオン濃度が増加し、流出液中の水銀イオン濃度が100ppmに達するまでにさらに300mlを要した。吸着されたイオンの脱着再生処理は、1N塩酸を1.6通すことによって行なわれた。この処理により完全に水銀イオンが脱着し再生され、しかもその吸着容量は何ら低下しなかつた。

-24-

特開昭49-63060(7)

て乾燥するとエチレンジアミン-N,N-二酢酸基を有しキレート形成能を有する繊維状物が得られた。

この繊維状物を5gの塩酸で処理したのち、直径30mmの円形の糸材を多數切り出して直径20mm×高さ800mmのカラムに層状に充填した。このカラムに第2水銀イオンを100ppm含有する塩化第二水銀の水溶液を1時間当りカラム充填物の20倍の容積の流量で通した。このカラムからの流出水の水銀イオン濃度を測定したところ、最初の220ml中には水銀イオンは全く検出されず、流量が220mlを越えた後に徐々に水銀イオン濃度が増加し、流出液中の水銀イオン濃度が100ppmに達するまでにさらに300mlを要した。吸着されたイオンの脱着再生処理は、1N塩酸を1.6通すことによって行なわれた。この処理により完全に水銀イオンが脱着し再生され、しかもその吸着容量は何ら低下しなかつた。

-25-

水銀イオン濃度が増加し、流出液中の水銀イオン濃度が100ppmに達するまでにさらにさらに300mlを流すことが必要であった。吸着されたイオンの脱着再生処理は1N塩酸を1.6通することによって行なわれた。この処理により完全に水銀イオンが脱着し再生したが、吸着能力の低下は認められなかつた。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 仲 譲 弘

-26-

-325-

手 続 楠 正 審

昭和48年3月6日

6. 前記以外の発明者

サガミハラシサクラダ
神奈川県相模原市桜台9-8モトオキ
山本直樹

特許庁長官殿

サガミハラシセイシン
神奈川県相模原市清野6-16-25スミタニコウジ
斯密谷恭二コガネイシスカイオナマツ
東京都小金井市真井南町4-27-15 戸川路雄

1. 甲件の表示

特願昭 47-105955

2. 先用の名称

戸川路雄

3. 楠正をする者

甲件との関係 特許出願人

大阪市北区梅田1番地
(300) 市人株式会社
48.3.6
出願第122
出願第123

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)
市人株式会社内
(6672) 井端士博 熊 弘
連絡先 (506) 4461-高山

5. 楠正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 楠正の内容

- (1) 明細書7頁11行の「……とはよりなる化
学的戸材」を「……よりなる化学的戸材とは」
に訂正する。
- (2) 同、10頁下から6行の「ピリジン」を
「ピペラシン」に訂正する。
- (3) 同、15頁最下行の「0.1モル」を「0.05
モル」に訂正する。

以 上